

ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

Patent Number: JP11031498
Publication date: 1999-02-02
Inventor(s): KOHAMA KEIICHI
Applicant(s):: TOYOTA MOTOR CORP
Requested Patent: ☐ JP11031498
Application Number: JP19970185471 19970710
Priority Number(s):
IPC Classification: H01M4/02 ; H01M4/36 ; H01M4/58 ; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase capacity and improve the cycle characteristic by setting a specific surface area of the active material at a specified value or more, and adjusting the porosity at a specified value, and using carbon black having grain diameter at a specified sub micron order as a conductive material.

SOLUTION: An electrode is formed by forming the mixture paste of the active material 10 and the conductive material 12 such as carbon powder with the appropriate binder, and coating a collector foil 14 with this mixture paste. As an active material 10, an active material having a specific surface area at 4 m²/g or more and having a porosity at 60-70% is used. As a conductive material, carbon black having a grain diameter at sub micron order is used. In this case, LiCoO₂, LiMn₂O₄ is used for positive electrode, and cavities 16 exist between each grains forming the electrode, and the electrolyte is held in the cavities 16. Specific surface area of the active material is increased, and the porosity is adjusted to a value corresponding to this specific surface area.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-31498

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02
4/36
4/58
10/40

H 0 1 M 4/02
4/36
4/58
10/40

B

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-185471

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月10日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 小浜 恵一

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

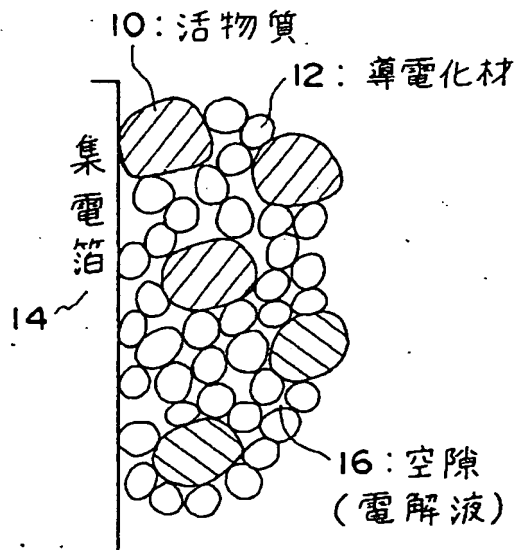
(74) 代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン2次電池用電極

(57) 【要約】

【課題】 容量を大きくでき、サイクル特性を向上させることができるリチウムイオン2次電池用電極を提供する

【解決手段】 集電箔14上に活物質10及び導電化材12及び結着剤(図示せず)からなるペーストを塗布し、電極を形成する際に、活物質10の比表面積として4m²/g以上のものを使用し、空隙16の割合(空隙率)が60~70%となるように調整した。



【特許請求の範囲】

- ・【請求項1】 比表面積が $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活物質より形成され、空隙率が $60\sim70\%$ であることを特徴とするリチウムイオン2次電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン2次電池に使用される電極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、カムコーダ等で使用されているリチウムイオン2次電池では、電池のエネルギー密度を大きくするため、電極単位面積当たりの活物質重量をできる限り大きくするようにしている。例えば、電極の空隙率で見ると 40% 以下となっているものが多い。

【0003】また、特開平8-111240号公報には、電池の内部短絡の発生を防止するために、電極の空隙率を 40% 以上とする技術が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来技術においては、電極の空隙率に関する考察はなされているが、これと LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等の正極活物質の比表面積との関係については十分な考察がなされていなかった。

【0005】リチウムイオン2次電池用電極は、上記活物質に炭素粉末等の導電化材を混合して作製されるが、正極活物質の比表面積が大きい方が活物質と導電化材との界面における電子の移動が容易となるので、電極抵抗を下げることができる。しかし、正極活物質の比表面積とリチウムイオン2次電池の充放電容量のサイクル特性との関係を調べると、例えば空隙率が約 40% の場合、活物質の比表面積を大きくしていくとサイクル特性が低下するという問題があった。これは、電極の充填密度を大きくし、空隙率を減らしていくと、空隙率中に存在している電解液の量が不足して電解液と活物質界面での抵抗が大きくなるためと考えられる。

【0006】本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、容量を大きくでき、サイクル特性を向上させることができるリチウムイオン2次電池用電極を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、リチウムイオン2次電池用電極であって、比表面積が $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の活物質より形成され、空隙率が $60\sim70\%$ であることを特徴とする。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）を、図面に従って説明する。

【0009】図1には、リチウムイオン2次電池で用いられる電極の断面図が示される。図1において、電極は活物質10と炭素粉末等の導電化材12とを、適当な結

着剤（図示せず）とともに混合しペースト状とした上で、集電箔14上に塗布して形成される。この活物質10としては、例えば正極の場合には LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等がある。図1に示されるように電極を構成する各粒子の間には、空隙16が存在し、そこに電解液が保持されている。

【0010】リチウムイオン2次電池の充放電反応の際には、活物質10のリチウムイオンが電解液中に出入りし、それと同時に電子が導電化材12を通して移動する。したがって、電極内の抵抗は、空隙16内の電解液と活物質10の界面におけるリチウムイオンの移動のしやすさ、及び活物質10と導電化材12の界面での電子の動きやすさに大きく依存すると考えられる。このため、活物質10の比表面積が大きい方が電極の抵抗を下げるができる。ところが、前述したように、活物質10の比表面積を大きくした場合、それに対応させて空隙16の割合すなわち空隙率も大きくし、ここに含まれる電解液の量を増加させておかないと、電解液の不足から電解液と活物質10との界面での抵抗が大きくなり、かえって電極抵抗が上昇してしまう。

【0011】このため、本発明に係るリチウムイオン2次電池用電極においては、活物質10の比表面積を $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とし、同時に空隙率を $60\sim70\%$ となるように調整した。なお、導電化材12としては、粒径がサブミクロンオーダーのカーボンブラックを使用した。また、活物質10と導電化材12を含む上記ペーストを集電箔14上に塗布、加熱乾燥した後にプレス工程によりプレスするが、このときの圧力を調整することにより、空隙率を上記所定の範囲に調整した。

【0012】以下、本発明に係るリチウムイオン2次電池用電極の実施例を比較例とともに説明する。

【0013】実施例1. 比表面積 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ の LiMn_2O_4 を活物質とし、カーボンブラックを導電化材として、結着剤PVDFを $5\text{ wt}\%$ 溶かしたN-メチルピロリドン（NMP）溶液中に混入・混練してペースト状とした。このペーストをアルミ集電箔上に塗布した後、加熱・乾燥した。その後、 $0.2\text{ ton}/\text{cm}^2$ 、 $0.3\text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧力でそれぞれプレスし、空隙率として 70% と 60% の正極シートを作製した。

【0014】実施例2. 比表面積 $7.2\text{ m}^2/\text{g}$ の LiMn_2O_4 を活物質とし、カーボンブラックを導電化材として、結着剤PVDFを $5\text{ wt}\%$ 溶かしたNMP溶液中に混入・混練してペースト状とした。このペーストをアルミ集電箔上に塗布した後、加熱・乾燥した。その後、 $0.2\text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスし、空隙率を 6.0% に調整した正極シートを作製した。

【0015】比較例1. 比表面積 $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ の LiMn_2O_4 を活物質とし、カーボンブラックを導電化材として、結着剤PVDFを $5\text{ wt}\%$ 溶かしたNMP溶液中に混入・混練することでペースト状とした。このペースト

トをアルミ集電箔上に塗布した後、加熱・乾燥した。その後、 0.1 ton/cm^2 の圧力でプレスし、空隙率を75%に調整した正極シートを作製した。

【0016】比較例2. 比較例1と同様にして作製した正極を、 0.5 ton/cm^2 、 1 ton/cm^2 の圧力でそれぞれプレスし、空隙率50%、及び40%の正極シートを作製した。

【0017】比較例3. 活物質として、比表面積 $1.0 \text{ cm}^2/\text{g}$ 及び $3.6 \text{ cm}^2/\text{g}$ のものをを用い、比較例1と同様にアルミ集電箔上にペーストを塗布した後、加熱・乾燥し、プレス圧力を調整して空隙率を60%とした正極シートを作製した。

【0018】以上のようにして作製した各電極の充放電容量を、3極式の定電流充放電で測定した。3極を構成する対極及び参照極は、リチウム金属を使用した。また、電解液は、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比2:8で混合した溶媒1kgに1molの過塩素酸リチウム(LiClO_4)を溶解させたものをを用いた。このような電極を3.5~4.5Vの間で駆動させ、充放電容量の測定を行った。

【0019】図2には、空隙率60%の場合の活物質の比表面積と初期の放電容量との関係が示される。この測定には、上述した実施例1、2及び比較例3の正極シートを使用した。図2からわかるように、活物質の比表面積が大きくなるにしたがって、放電容量が大きくなることわかる。また、図2には、電極の抵抗と活物質の比表面積との関係も示されている。電極抵抗は、比表面積の増加とともに低下している。

【0020】図3には、空隙率60%の場合の活物質の比表面積と充放電サイクル特性との関係及び比表面積と電極抵抗との関係が示される。この測定にも、上述した実施例1、2及び比較例3の正極シートを使用した。図3からわかるように、比表面積が大きくなるほど、1サイクル当たりの容量低下率が小さくなることわかる。すなわち、比表面積が大きいほどサイクル特性が向上していることがわかる。

【0021】このように、電極の比表面積が大きくなるほど、特に $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合に、電極の初期容量及

びサイクル特性が向上している。これは、図2、3に示されるように、電極の比表面積が大きいほどリチウムイオンが動きやすく、電極の内部抵抗が小さくなるためであると考えられる。

【0022】次に、比表面積を一定値($4.5 \text{ m}^2/\text{g}$)に固定し、空隙率を変えた場合の充放電サイクル特性が図4に示される。この測定には、前述した実施例1及び比較例1、2の正極シートを使用した。図4からわかるように、空隙率が60~70%の場合に、1サイクル当たりの容量低下率が最も低くなることがわかった。これは、電極の抵抗が活物質と電解液との界面及び活物質と導電化材との界面の抵抗で決まるので、空隙率が小さく、よく詰まっているほど活物質と導電化材との界面抵抗は小さくなるが、活物質と電解液の界面抵抗は電解液量に依存しており、活物質の比表面積に対応した電解液量が確保されない場合には、その抵抗が上昇してしまうからである。以上より、活物質と電解液との界面抵抗及び活物質と導電化材との界面抵抗がバランスした空隙率60~70%で電極抵抗が最も小さくなり、このためサイクル特性も向上していると考えられる。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、活物質の比表面積を大きくし、この比表面積に対応した値に空隙率を調整することより、容量を大きくでき、かつサイクル特性を向上させることができるリチウムイオン2次電池用電極を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 リチウムイオン2次電池用電極の断面図である。

【図2】 空隙率が60%の場合の比表面積と容量との関係を示す図である。

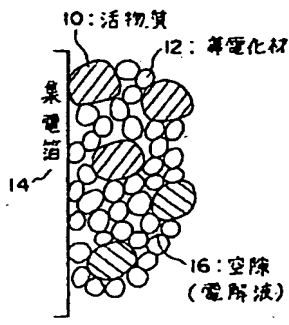
【図3】 空隙率が60%の場合の比表面積とサイクル特性との関係を示す図である。

【図4】 空隙率とサイクル特性との関係を示す図である。

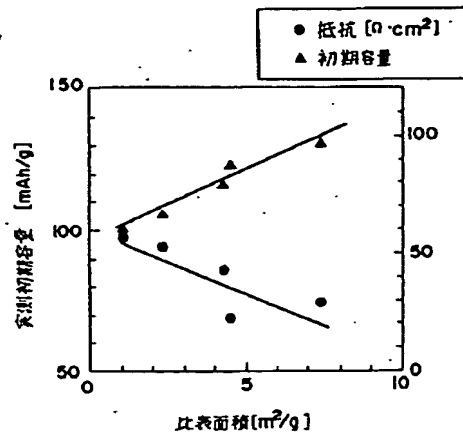
【符号の説明】

10 活物質、12 導電化材、14 集電箔、16 空隙。

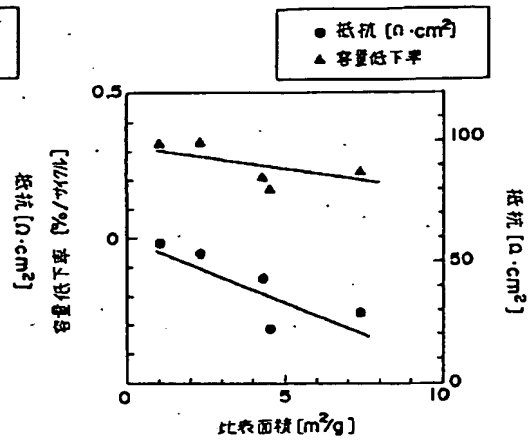
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

